

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-3819

(43) 公開日 平成8年(1996)1月9日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 0 1 F	6/92	3 0 7 A		
	6/62	3 0 6 P		
	8/14	B		
D 0 2 G	3/04			

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-130222

(22) 出願日 平成6年(1994)6月13日

(71) 出願人 000003001

帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(72) 発明者 吉村 三枝

大阪府茨木市耳原3丁目4番1号 帝人株式会社大阪研究センター内

(72) 発明者 南園 邦夫

愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人株式会社松山事業所内

(72) 発明者 庵原 耕一

大阪府茨木市耳原3丁目4番1号 帝人株式会社大阪研究センター内

(74) 代理人 弁理士 前田 純博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエステル繊維の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 ポリエチレンテレフタレートとポリブチレンテレフタレートが混合されてなるポリエステルフィラメントを熔融紡糸するに際し、口金面への異物付着を防止し、紡糸工程を安定化させる。

【構成】 (A) チタネート系触媒を用いて重合した後、リン酸系安定剤によりその触媒活性を低下させたブチレンテレフタレートを主たる繰返し単位とするポリエステルと、(B) 酸化ゲルマニウム系触媒を用いて重合した後、水処理によりその触媒活性を低下させたエチレンテレフタレートを主たる繰返し単位とするポリエステルとが、(A) : (B) = 5 : 95 ~ 95 : 5 の重量比で混合されたポリエステル混合物を熔融紡糸する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) チタネート系触媒を用いて重合した後、リン酸系安定剤によりその触媒活性を低下させた、ブチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とするポリエステルと、(B) 酸化ゲルマニウム系触媒を用いて重合した後、水処理によりその触媒活性を低下させた、エチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とするポリエステルとが、(A) : (B) = 5 : 95 ~ 95 : 5 の重量比で混合されたポリエステル混合物を溶融紡糸することを特徴とするポリエステル繊維の製造方法。

【請求項 2】 ポリエステル繊維が仮撚加工糸である請求項 1 記載のポリエステル繊維の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はポリエチレンテレフタレート（以下 PET と略称する）とポリブチレンテレフタレート（以下 PBT と略称する）とが混合されてなるポリエステル繊維の製造方法に関するものであり、更に詳しくはエステル交換反応を抑止し、工程調子よく混合ポリエステル繊維を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 PET 繊維はその優れた力学的性質、熱的性質のため衣料用途に広く使用されている。他方 PBT 繊維も PET にはない、特有の反撥性、伸張弾性回復性を持つことから、ストッキング他ストレッチ性の要求の高い分野に使用されている。

【0003】 更にこの両ポリエステルを混合した後、紡糸して新しいポリマーアロイ繊維を得る試みも種々検討されてきた。例えば特開昭 57-193536 号公報には、該両ポリエステルの混合することにより高い撚止めセット性、高いシボ発現性を有する強撚糸が得られる事が開示されている。また、特公昭 63-42007 号公報には、高速紡糸に際し、紡出糸の力学的性質が改善される事が開示されている。

【0004】 しかしながら、上記の混合物を溶融紡糸するに際しては、口金面異物が異常に速く成長し、その結果経時的に吐出フィラメントのベンディング、断糸が多くなり工程調子が悪くなるという欠点があった。

【0005】

【問題点を解決するための手段】 本発明者らは、工程調子の安定な PBT/PET 混合繊維糸を得るべく、鋭意検討を重ねた結果、両ポリマーの重合触媒を失活させ、エステル交換反応を抑制するとき、オリゴマーや昇華性物質が少なく、口金面異物が低減される事、しかも得られたポリエステル繊維の力学特性が向上できる事を究明した。

【0006】 すなわち、本発明は、深色性、弾性回復性、紡糸工程性に優れた PBT/PET 混合繊維を提供することを目的とするものであり、本発明によれば、

(A) チタネート系触媒を用いて重合した後、リン酸系安定剤によりその触媒活性を低下させた、ブチレンテレフタレートを主たる繰返し単位とするポリエステルと、(B) 酸化ゲルマニウム系触媒を用いて重合した後、水処理によりその触媒活性を低下させた、エチレンテレフタレートを主たる繰返し単位とするポリエステルとが、(A) : (B) = 5 : 95 ~ 95 : 5 の重量比で混合されたポリエステル混合物を溶融紡糸することを特徴とするポリエステル繊維の製造方法が提供される。

【0007】 本発明において使用する PBT は、繰返し単位の 80 モル%以上、好ましくは 90 モル%以上がブチレンテレフタレートで構成されていることが必要である。ブチレンテレフタレートが 80 モル%未満になると耐洗濯性、耐候性等が低下する。

【0008】 上記ポリブチレンテレフタレートには 20 モル%以下、好ましくは 10 モル%以下の割合で第 3 成分、例えばイソフタル酸、フタル酸、メチルテレフタル酸、アジピン酸等のジカルボン酸類や、エチレングリコール、トリメチレングリコール、ネオペンチルグリコール等のジグリコール類を共重合させても良く、又少量の他の重合体や酸化チタン、炭酸カルシウム等の艶消剤、その他の公知の添加剤を含有していても良い。

【0009】 一方、本発明において使用する PET は、繰返し単位の 80 モル%以上、好ましくは 90 モル%以上がエチレンテレフタレートで構成されていることが必要である。エチレンテレフタレートが 80 モル%未満になると本発明の目的とする紡糸工程調子の優れた糸条が得られなくなる。

【0010】 上記ポリエチレンテレフタレートには 20 モル%以下、好ましくは 10 モル%以下の割合で第 3 成分、例えば前述のジカルボン酸類やトリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール等のジグリコール類を共重合させても良く、又少量の他の重合体や酸化チタン、炭酸カルシウム等の艶消剤、その他の公知の添加剤を含有していても良い。

【0011】 本発明においては、上記ポリブチレンテレフタレート (PBT) は、チタネート系触媒、好ましくは $Ti(OBu)_4$ を用いて重合されており、重合後、該触媒がリン酸系安定剤例えば H_3PO_4 の添加によって失活処理されている事が必要である。

【0012】 $Ti(OBu)_4$ は、リン酸 H_3PO_4 の添加により、 Ti のブトキシ基 ($-OBu$) とリン酸の水酸基 ($-OH$) が配位結合により不活性な錯体を形成する。これによって、ポリマー中に残存する $Ti(OBu)_4$ の重合触媒としての活性を大部分失活させる事ができる。

【0013】 同様に本発明におけるポリエチレンテレフタレート (PET) は酸化ゲルマニウム系触媒例えば GeO_2 を用いて重合されており、重合後、該触媒が水あるいは、熱水によって失活処理されている事が必要であ

る。

【0014】 GeO_2 は、低温石英型の4配位型構造を有する水溶性であるため、チップを熱水処理する事により、凝集再結合する。この結果、PET中に残存する GeO_2 は、重合触媒としての能力をやはり相当に失活させる事ができる。

【0015】本発明においては、上記のポリブチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とするポリエステルが全量の5～95重量%、ポリエチレンテレフタレート

【0016】上記構成成分のいずれかが95%を越える時は、前述のポリマーアロイ繊維としての特徴が完全になくなってしまう。

【0017】本発明により得られるポリエステル繊維は、トータルデニールが30～200de、単糸デニールが0.3～10deである事が好ましい。トータルデニールが30de未満の場合や200deを越える場合、また単糸デニールが10deを越える場合は衣料用繊維として不適当である。また単糸デニールが0.3de未満では製糸中単糸切れが増加する。

【0018】本発明でいう、触媒活性の失活とは、例えば、PBTあるいはPETを前述のように処理した後、0.1Torr下、285℃で3時間再重合反応を行なったとき、固有粘度の上昇が5%未満であることをいう。

【0019】触媒の失活効果を高めるためには、PBTの場合、加えるリン酸がエターに分散する事が重要であり、その効果的な添加方法として、重合末期に重合釜に直接リン酸を添加する方法が好ましい。

【0020】また、PETの場合は、 GeO_2 の再結晶化を促進するために、チップを室温の水に3～5時間放置することが好ましい。この際、PETのT_g付近の温度の熱水を使用すればチップ中への水の拡散が速くなり、失活処理を短時間で行うこともできる。

【0021】一般に、口金面へのオリゴマーや昇華物の堆積は断糸の原因となるため、定期的な口金面の清掃が不可欠である。特に、従来の触媒活性を失活させていないPBT/PET混合繊維の製造に際しては、口金面異物の成長が異常に速く、断糸が頻発していたが、本発明の方法を用いれば、紡糸工程中のオリゴマーの発生が抑制され、口金異物が少なく、紡糸工程調子が極めて良好となる。

【0022】また本発明により得られるポリエステル繊維は深色性に優れている。即ち、同一デニールのPET/PBT混合繊維とPET単独の繊維を常圧染色(100℃)と高圧染色(130℃)し、染着率を表すL値を測定したところ、常圧染色した混合繊維のL値は、高圧染色したPET単独の繊維のL値よりも小さい、つまり

染着性が高いことが判明した。

【0023】一般に、PETからなる糸条は、染色性を向上させるために高圧染色が行われているが、高圧染色が不可能な繊維、例えばウールなどとの混織を行う場合には常圧染色せざるを得ず、染色斑が発生し、使用に際して問題となる場合が多い。

【0024】しかし、本発明により得られるポリエステル繊維は100℃以下の常温染色でも十分な染色性を持っており、このような問題は起こり得ない。

【0025】さらに、本発明により得られるポリエステル繊維は、弾性回復性が優れている。該特性は、PBTが伸張によって分子鎖の引き伸ばされる形態をとった後、加熱により、また元の安定な形態へと収縮する性質を持っていることに寄因する。

【0026】従って、この弾性回復性を利用すれば、着用疲労性のような特性を満足させることが可能となる。つまり、着用時の動作によって、特にひじ、ひざ等応力の集中個所に生じるたるみは、PET単独の繊維を使った素材では、伸びきったまま元に戻らず、疲労や型くずれとなる。

【0027】しかし、PBTとの混合繊維の場合は、室温でも弾性回復性を示す上、アイロン等の熱によってほぼ完全に回復するため、疲労や型くずれの少ないテキスタイルの設計に最適な糸条となる。

【0028】本発明においては、高速紡糸を含め通常の溶融紡糸により混合繊維を製造することができる。紡出された未延伸糸を、延伸—熱処理—巻き取りのように、別工程に分けて製糸してもよく、また高速紡糸により紡糸工程のみで、製糸を完了することもできる。

【0029】PBT/PETの混合方法については、溶融紡糸機のホッパーに投入する前にチップ状で混合する方法、可塑化溶融した後、溶融状態で混合する方法、その他従来公知の混合方法のいずれを採用してもよいが、製糸安定性を確保するためには、両ポリマーの混合状態での滞留時間をできるだけ短くする事が好ましい。

【0030】このようにして、得られた紡糸巻取糸(未延伸糸)あるいは所定の延伸倍率で延伸した延伸糸を仮撚加工に供すれば、さらに、高い撓縮性を付与する事ができる。

【0031】これは、熱収縮応力の異なるPBT/PET界面に生じる潜在撓縮力によるものであり、従来の、重合触媒の活性を失活させていないPBTとPETの混合繊維では、エステル交換により共重合体となってしまう、本発明により得られるポリエステル繊維のような高い撓縮性を得ることはできない。

【0032】上記の仮撚加工には、スピンドル仮撚装置、摩擦仮撚装置、流体仮撚装置等任意の仮撚装置、さらには接触、非接触ヒーター等任意のヒーターを使用できる。

【0033】仮撚ヒーター温度は、80～220℃の範

5

囲で任意に選択できるが、延伸倍率の小さい場合は、未解熱部ができ、織物風合いが、悪化するので、ヒーター温度は低くする方が好ましい。

【0034】かくして得られた仮撚糸条は、深色性かつ、弾性回復性に優れ、かつ適度な風合いと嵩高性をもつ。

【0035】更に本発明で得られたポリエステル繊維は必要に応じて他の糸条、例えばポリエステル撚縮糸、ポリエステルフラットヤーン、ナイロン撚縮糸、ナイロンフラットヤーンなどと混織あるいは撚糸して従来にない織物風合いを創り出すことができる。

【0036】

【実施例】以下実施例により本発明を更に詳細に説明するが、実施例中製糸安定性の指標となる繊維中のオリゴマー量、昇華性異物、工程調子、糸条の力学特性、さらには深色性、弾性回復性は、次の方法により測定したものである。

【0037】(イ) チップの極限粘度

混合前のPBT、PETチップについて、オルソクロロフェノールの35℃溶液を用いて測定した。

【0038】(ロ) 糸条含有オリゴマー量

糸条3gをソックスレー抽出器に入れ、クロロホルムで、還流抽出を6時間行い、抽出液を濾紙で濾過し、濾過物を乾固した後、油剤分をn-ヘキサン/エタノール混合溶液で溶出分別し、糸条に含まれるオリゴマー量を秤量した。

【0039】(ハ) 昇華物の発生状態

糸条2gをヒーター上にのせ、容積500mlのセパブルフラスコをかぶせて、ヒーター温度300℃で約5時間加熱し、昇華物をフラスコに吸着させ、目視判断した。

【0040】(ニ) 紡糸工程調子

PBT、PETチップを160℃×5時間乾燥後、シリンダー温度285～295℃、口金温度285℃、巻取速度1500m/分で紡糸し、延伸後のデニールが75de/72フィラメントとなるよう吐出量を調整して、96時間連続運転し、断糸の有無、口金面異物等の堆積状態を調べた。

【0041】(ホ) 深色性

マクベス社製分光光度計Macbeth Color-EYE、モデルM-2020PLを用いてL値を測定した。L値が小さいほど濃色に着色されていることを示す。

【0042】(ヘ) 弾性回復率

糸条に50mg/deの張力をかけてカセ枠に巻き取

6

り、約300deのカセをとる。カセ作成後、カセの一端に10mg/deの初荷重を吊るし、初期カセ長さ l_0 (cm)を測定する。

【0043】次いで、重荷重(重さXg/de)の荷重を吊るし、1分後の長さ l_1 (cm)を測定する。このとき、伸張率E1(%)は下式により算出する。

$$E1 = (l_1 - l_0) / l_0 \times 100$$

【0044】次いで、重荷重を除去し、10mg/deの初荷重が負荷された状態で100℃の沸水中にて、20分間処理する。沸水処理後直ちに、初荷重を除去し、24時間フリーな状態で、自然乾燥する。

【0045】自然乾燥した糸条にふたたび10mg/deの初荷重を吊るし、1分間経過後の長さ l_2 (cm)を測定し、次式により残留歪H(%)を算出する。

$$H = (l_2 - l_0) / l_0 \times 100$$

【0046】上記の方法で、重荷重Xの値を順次変更し、残留歪H(%)が0となる時の伸張率E1(%)を求め、この値を弾性回復率とした。

【0047】【実施例1】GeO₂触媒を重合触媒に用い、粒状にて水処理し、その触媒活性を抑制した極限粘度 $[\eta] = 0.75$ のPETチップと、Ti(OBu)₄を重合触媒に用い、重合末期にH₃PO₄を重合原料であるジメチルテレフタレートに対して8mmol%添加した極限粘度 $[\eta] = 0.84$ のPBTチップを、それぞれ160℃×4時間乾燥したものをブレンド率PET80重量%、PBT20重量%の比率でチップ状で混合した。

【0048】その後、市販の紡糸機を用いて、280～295℃で可塑化熔融し、直径0.3mm丸断面孔72個を有する温度285℃の紡糸口金より吐出し、紡速1500m/分で巻き取った。尚吐出量は、延伸後のデニールが75deとなるよう調整した。

【0049】更に、巻き取った未延伸糸を市販の1段延伸機を用いて、延伸後の切断伸度が30%となるよう延伸した。

【0050】【比較例1】GeO₂触媒を重合触媒として用いた極限粘度 $[\eta] = 0.75$ のPETと、Ti(OBu)₄を重合触媒として用いた極限粘度 $[\eta] = 0.88$ のPBTをそれぞれ160℃で5時間乾燥した後、PBT20重量%、PET80重量%の比率でチップ状で混合し、実施例1と同様に紡糸、延伸した。

【0051】結果を表1に示す。

【0052】

【表1】

7

8

	実施例 1	比較例 1
強度 (g/d)	4.5	3.0
伸度 (%)	31	30
オリゴマー量 (%)	0.71	1.46
昇華物の発生状態	少量、白粉状	多量、褐色
紡糸工程調子	口金面異物の発生 なく極めて良好	口金面異物による ニーリング発生 48時間経過後 断糸多発

【0053】表1に示すように、重合触媒活性を失活させたポリマーを用いた実施例1では、オリゴマー、昇華物が減少し、紡糸工程調子が良好で、得られるポリエステル繊維の力学物性も高い。

【0054】〔比較例2〕GeO₂触媒を重合触媒として用いた、極限粘度(η)=0.75のPETを160℃で5時間乾燥し、実施例1と同様に紡糸、延伸した。さらに、実施例1で得た糸条と共に、以下のような染色条件で染色した。

【0055】染色条件

染料：Eastman Polyester Blue GLF

染料比：筒編物に対して4重量%

助剤：モノゲン0.5%/1

浴比：1/100

温度×時間：100℃×60分

還元洗浄処理条件

浴組成：

ハイドロサルファイト 2g/l

NaOH 2g/l

アシラジン-D 2g/l

温度×時間：80℃×20分

【0056】結果を表2に示す。

【0057】

【表2】

	実施例 1	比較例 2
強度 (g/d)	4.5	3.0
伸度 (%)	31	32
弾性回復率 (%)	15	5
染色L値	34	39
鮮明性	極めて良好	不良

【0058】実施例1の繊維は深色性に優れるとともに色調は極めて鮮明である。また、弾性回復率は15%であり、これは15%まで伸張した後も加熱により100%回復することを意味する。

【0059】これに対して比較例2では、5%以上伸張すれば残留歪が発生するので、着用疲労の原因となる。

【0060】

【効果】本発明によれば、PBT/PET両ポリマーの重合触媒の活性を失活することにより、口金面への異物付着を防止できるので、製糸安定性、深色性、弾性回復性に優れたポリエステル繊維を提供することが可能となる。

【0061】更に、上記繊維をそれ単独で、又は他の糸条と仮撚加工および混織することにより、従来にない触感、風合いを創り出すことができ、織物だけでなく、編物あるいはレースカーテン等のインテリア分野に使用できる。

フロントページの続き

(72)発明者 黒田 俊正
大阪府茨木市耳原 3 丁目 4 番 1 号 帝人株
式会社大阪研究センター内